

Andrzej JAROSIŃSKI, Lucyna MADEJSKA, Wojciech NATANEK
Politechnika Krakowska, Kraków

DOBÓR WARUNKÓW ELIMINACJI METALI CIĘŻKICH ZE ŚCIEKÓW POGALWANICZNYCH

Streszczenie. Przeprowadzono modelowe badania nad usunięciem metali ciężkich, takich jak: Cu, Ni i Cd ze ścieków pogalwanicznych. W celu poprawy warunków neutralizacji i koagulacji stosowano polielektrolit Magnafloc. Określono także wpływ neutralizatora TMT-15 na obniżenie zawartości metali ciężkich pozostałych w roztworach nadosadowych otrzymanych po neutralizacji.

SELECTION OF CONDITIONS OF HEAVY METALS ELIMINATION FROM GALVANIC WASTE WATERS

Summary. Model tests on elimination of heavy metals such as: Cu, Ni, Cd from galvanic waste water were carried out. Polyelectrolyte Magnafloc was applied to improve neutralization and coagulation conditions. Influence of TMT-15 neutralizing agent on diminishing of heavy metal content in solid – liquid equilibrium solutions after neutralization process were determined.

1. Wprowadzenie

Ścieki powstające w galwanizerniach można podzielić na następujące grupy: ścieki cyjankowe, ścieki chromowe, ścieki kwaśne, ścieki alkaliczne oraz ścieki zawierające oleje i tłuszcze. Równocześnie w tych ściekach zawarte są metale, które wchodziły w skład poszczególnych kąpiel, oraz metale, które przeszły do ścieków z obrabianych elementów w procesach oczyszczania, trawienia itp.

Najczęściej występującymi w ściekach metalami są: Cr, Ni, Cd, Fe, Al, Zn, Cu, Pb, Ag. Ich ilość zależy głównie od składu kąpiel oraz stosowanych technologii. Szkodliwy wpływ zawartych w ściekach metali polega głównie na ich toksycznym działaniu - odprowadzanie ich wraz ze ściekami jest niedopuszczalne, gdyż obowiązują tzw. stężenia dopuszczalne ww. metali zarówno dla wód powierzchniowych, jak i dla ścieków odprowadzanych do kanalizacji miejskiej [1].

Dlatego też każda galwanizernia powinna posiadać własną oczyszczalnię ścieków, by spełniać ww. wymagania. Najczęstszym sposobem oczyszczania ścieków jest ich neutralizacja, podczas której zawarte w nich metale zostają wytrącone na ogół w postaci trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Proces strącania przebiega w kilku etapach i zależy od wartości pH, przy czym niektóre metale wytrącają się już przy odczynie kwaśnym (Fe, Al), a inne jak np. (Ni, Cd) w środowisku alkalicznym. Na końcowy efekt wytrącania metali ze ścieków wpływa ponadto cały szereg czynników, takich jak skład i stężenie ścieków, rodzaj reagenta użytego do neutralizacji, czas reakcji i sposób jej prowadzenia oraz obecność różnych towarzyszących anionów i zanieczyszczeń. Dlatego też w praktyce efekt wytrącania wodorotlenków metali nie jest całkowity, jakby wynikało to z wartości ich iloczynów rozpuszczalności, ani też nie odpowiada zakresom pH określonym dla roztworów zawierających pojedyncze metale [2].

Dużą rolę odgrywa również wzajemne oddziaływanie strącanych wodorotlenków metali; szczególnie można to zaobserwować przy metalach trójwartościowych, takich jak (Fe, Al), które polepszają efekt strącania ze ścieków metali dwuwartościowych. Wodorotlenki metali wytrącane podczas neutralizacji ścieków usuwane są następnie przez sedymentację. Tak więc całkowity stopień usuwania metali ze ścieków zależy zarówno od sposobu ich strącania, jak i od sedymentacji wytrąconego osadu.

Na szybkość sedymentacji osadu wpływają warunki, w których prowadzi się wytrącanie, sposób dodawania neutralizatora, szybkość mieszania, temperatura itp. Powstające osady są w wysokim stopniu uwodnione i charakteryzują się złą opadalnością wynikającą z ich koloidalnej struktury. Osady te tworzą warstwę szlamu o konsystencji tak spoistej, że utrudnia ona odsączenie cieczy nadosadowej. Dlatego też jednym z ważnych elementów obróbki osadów ściekowych jest ich odwodnienie. Jako czynnik wspomagający zarówno neutralizację, jak i późniejsze odwodnienie stosuje się już w procesie neutralizacji – flokulanty, które powodują zmianę struktury osadu z żelowatej na bardziej porowatą, dzięki czemu uzyskuje się zwiększenie efektywności sedymentacji i filtracji osadu. Powoduje to także skrócenie czasu neutralizacji oraz znacznie zmniejsza objętość osadu oraz przyspiesza czas filtracji

Jako flokulanty (polielektrolity) stosuje się najczęściej organiczne substancje wielkocząsteczkowe, np. hydrolizowany poliakryloamid (PAA). Handlowe nazwy tych produktów to np. Rokrysol WF, Bozefloc N-25, Gigtar S, Magnafloc 155, Zetag 51 i inne. Również w celu pełnego wytrącenia pozostałych w cieczy nadosadowej metali stosuje się preparaty na bazie siarczków, np. TMT-15 [3].

2. Część doświadczalna

Do badań użyto ścieków galwanizerskich pochodzących z różnych węzłów oczyszczalni ścieków powstałych w wyniku prowadzenia około kilkudziesięciu różnorodnych procesów galwanicznych. Ścieki te zbierano i grupowano w zbiornikach buforowych oczyszczalni ścieków.

Badania usuwania metali prowadzono w skali laboratoryjnej w temperaturze 20°C stosując objętość 400 ml neutralizowanego roztworu przy ciągłym mieszaniu dozując 30% roztwór NaOH, zapewniając właściwe pH w zakresie 8–8,5. Po zakończeniu neutralizacji wprowadzano roztwór polielektrolitu Magnafloc 155 firmy ALLIED COLLOIDS w ilości 2-3 ml, kontynuowano mieszanie do wyraźnego wytrącenia się kłaczkowatego osadu wodorotlenków.

Po dekantacji osadów oddzielano ciecz nadosadową w celu przeprowadzenia powtórnej neutralizacji, stosując odczynnik TMT-15 firmy DEGUSSA w ilości 0,2 – 0,5 ml na 200 ml roztworu przy ciągłym mieszaniu, dodatkowo wprowadzano także powtórna porcję polielektrolitu Magnafloc 155 i roztwór odstawiano do sedymentacji.

Analizę chemiczną na zawartość metali w badanych ściekach wykonano metodą absorpcji atomowej (AAS) stosując aparat firmy PERKIN – ELMER.

W pierwszej fazie badań posłużono się ściekami pobranymi z poszczególnych węzłów oczyszczalni, które poddano analizie na zawartość metali, takich jak: Cr, Cu, Ni, Cd, mierząc jednocześnie pH analizowanych ścieków. Pozwoliło to stworzyć przybliżony model pracy oczyszczalni i dało obraz warunków przepływu między poszczególnymi urządzeniami oczyszczalni.

Mając na uwadze zagospodarowanie powstających soli i osadów skoncentrowano się głównie na oznaczeniu metali, takich jak: Cr, Cu, Ni, Cd, gdyż ich obecność będzie limitowała ich późniejsze wykorzystanie [4].

W tabeli 1 przedstawiono wartości pH oraz zawartość metali: Cr, Cu, Ni, Cd w poszczególnych węzłach oczyszczalni ścieków.

Tabela 1
Wartości pH oraz zawartość metali: Cr, Cu, Ni, Cd w ściekach gromadzonych w poszczególnych węzłach oczyszczalni ścieków

Nr ścieku	Rodzaj ścieku	pH	Zawartość metali w mg/l			
			Cr	Cu	Ni	Cd
1	Ścieki chromowe	2,44	3349,0	1070,0	3,37	25,0
2	Ścieki kwaśne	0,23	4237,0	2320,0	305,0	690,0
3	Ścieki alkaliczne	13,25	2,58	18,0	1,08	1,54
4	Zbiornik wstępny	1,66	596,0	234,0	50,0	80,0
5	Zbiornik neutralizacji	6,9	1,09	14,0	47,5	28,0
6	Zbiornik wtórny	10,63	1,63	2,68	0,57	0,68
7	Mieszanina ścieków nr 2 i nr 4 w stosunku 1 : 1	0,30	2416,5	1277,0	177,5	385,0

Duża zawartość metali w zbiorniku neutralizacji wynosząca 14,0 mg/l Cu, 47,5 mg/l Ni i 28,0 mg/l Cd pozwala przypuszczać, że neutralizacja nie przebiega właściwie i dlatego w etapie badań laboratoryjnych postanowiono przeprowadzić neutralizację z zachowaniem dokładnego reżimu wartości pH i dodatkowo zastosowano czynnik strącający TMT -15.

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Wartości pH oraz zawartość metali: Cu, Ni, Cd w ściekach neutralizowanych w warunkach laboratoryjnych z dodatkiem neutralizatora TMT - 15

Skład ścieku	pH	Zawartość metali w mg/l		
		Cu	Ni	Cd
Ściek nr 4	1,66	3,76	0,20	1,55
Ściek nr 4 + TMT - 15	1,67	1,80	0,15	1,62
Ściek nr 7	0,30	1,70	0,62	3,12
Ściek nr 7 + TMT - 15	0,30	1,56	0,62	3,35

Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że neutralizacja prowadzona 30% roztworem NaOH do pH 8,5 znacznie obniża zawartość metali w cieczach nadosadowych. Natomiast dodatek czynnika strącającego TMT – 15 obniża jedynie zawartość Cu bez wyraźnego wpływu na zawartość Ni i Cd; wynika to prawdopodobnie z braku zastosowania koagulanta.

W następnej serii pomiarowej postanowiono neutralizować bardziej złożone mieszaniny ścieków, we wszystkich doświadczeniach zastosowano flokulant Magnafloc 155. W drugim etapie neutralizacji roztworu nadosadowego pozostałego po przeprowadzeniu koagulacji i rozdzieleniu faz zastosowano jako dodatkowy neutralizator związek TMT – 15. Wyniki tej serii pomiarowej przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wartości pH oraz zawartość metali w ściekach neutralizowanych z dodatkiem koagulanta oraz czynnika neutralizującego TMT – 15

Nr próbki	Skład ścieku do neutralizacji oraz stosowane dodatki	pH	Zawartość metali w mg/l		
			Cu	Ni	Cd
1	Ściek nr 4 po neutralizacji NaOH z dodatkiem Magnaflocu	1,73	3,35	0,27	0,98
2	Ciecz nadosadowa z próbki nr 1 neutralizowana TMT - 15	7,87	2,42	0,22	0,64
3	10 % ścieku nr. 2 + 90 % ścieku nr 4 po neutralizacji NaOH z dodatkiem Magnaflocu	1,20	3,85	0,37	1,60
4	Ciecz nadosadowa z próbki nr 3 neutralizowana TMT – 15	7,90	0,81	0,27	0,98
5	Ściek nr 7 po neutralizacji NaOH z dodatkiem Magnaflocu	0,30	2,35	0,50	0,35
6	Ciecz nadosadowa z próbki nr 5 neutralizowana TMT – 15	7,70	0,95	0,30	0,25
7	90 % ścieku nr 4 + 10 % ścieku nr 3 po neutralizacji NaOH z dodatkiem Magnaflocu	6,10	5,65	1,40	1,74
8	Ciecz nadosadowa z próbki nr 7 neutralizowana TMT – 15	8,09	3,50	1,07	1,16
9	Ściek nr 6 po neutralizacji NaOH z dodatkiem Magnaflocu	10,60	1,57	0,42	0,50
10	Ciecz nadosadowa z próbki nr 9 neutralizowana TMT – 15	11,4	0,70	0,32	0,34

Na podstawie analizy wyników przedstawionych w tabeli 3 można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach następuje znaczny spadek ilości metali w ściekach, niezależnie od ich stężenia początkowego. Np. mimo zwiększenia stężenia metali w ścieku nr 7, będącym mieszaniną ścieku kwaśnego i ścieku ze zbiornika wstępnej neutralizacji, zawartość miedzi z 1277 mg/l po neutralizacji zmniejsza się do 0,95 mg/l Cu i odpowiednio niklu z 177,4 mg/l zmniejsza się do 0,30 mg/l Ni oraz kadmu z 385 mg/l maleje do 0,25 mg/l Cd.

Powstające osady mają konsystencję kłaczkową, szybko opadają i łatwo się dekantują.

3. Podsumowanie

Proces neutralizacji ścieków galwanicznych prowadzony za pomocą NaOH do pH 8,5 powoduje zadowalające wytrącenie wodorotlenków metali ciężkich.

Dodatek polielektrolitu Magnafloc 155 sprzyja dalszemu wytrącaniu wodorotlenków metali ciężkich i przyspiesza koagulację osadu oraz zmniejsza czas neutralizacji.

Powtórne neutralizowanie pozostałego odcieku po dekantacji osadu wykonane za pomocą neutralizatora TMT-15 w dalszym ciągu zmniejsza zawartość metali ciężkich w cieczach nadosadowych.

Ciecze nadosadowe pozostające po podwójnej neutralizacji ze względu na małą zawartość metali ciężkich mogą zostać wykorzystane np. do produkcji siarczanu sodu.

LITERATURA

1. Anielak A., Cieślak G.: Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej nt. "Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska", z. 8, Częstochowa - Ustronie Morskie 1987.
2. Anielak A.: Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. Koszalin 1998.
3. Błochowiak Z., Nizińska-Pstrusińska M.: Polielektrolity-właściwości filtracyjne osadu z oczyszczania ścieków galwanizacyjnych. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, nr 9 1987.
4. Jarosiński A., Madejska L., Natanek W.: Chemiczna koncepcja otrzymywania siarczanu sodu ze ścieków galwanizacyjnych. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. Tom 15, 1999.

Recenzent: Dr hab. inż. Andrzej Ślęczka

Abstract

Model tests on elimination of heavy metals such as ; Cr,Cu,Ni,Cd from galvanic waste water were carried out. Tested waste water come from different points of waste water plant and they had different chemical composition and pH value. Polyelectrolyte Magnafloc was applied to improve neutralization and coagulation conditions. Additionally, influence of TMT 15 neutralizing agent on diminishing of heavy metal content in solid-liquid equilibrium solutions after neutralization process were determined.

Favourable influence of neutralizing agent on diminishing of heavy metal content in tested solutions was stated.

Experimental results are basis for technology of water purification, where technical sodium sulfate is obtained.